

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN THE APPLICATION OF:

Satoko Iwato et al

CASE NO.: CH2894 US NA

APPLICATION NO: 10/644,237

GROUP ART UNIT: 1751

FILED: 08/20/2003

EXAMINER: ---

FOR: ORGANIC FIBERS AND TEXTILE PRODUCTS

**CLAIM AND SUBMISSION OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
ALEXANDRIA, VA 22313-1450

Sir:

Pursuant to the provisions of 35 USC §119 and 37 CFR §1.55, applicants claimed, with the filing papers, the priority of Japanese Application Number 2002-241122, filed August 21, 2002 for the above-identified application. Submitted herewith is a certified copy of the Japanese application (priority application).

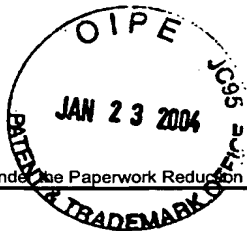
Should any fee be required in connection with this filing, please charge such fee to Deposit Account No. 04-1928 (E. I. du Pont de Nemours and Company).

Respectfully submitted,

LUCAS K. SHAY  
Registration No. 34,724  
Telephone: (302) 992-6154  
Facsimile: (302) 892-7925

Dated: January 21, 2004

Enclosures

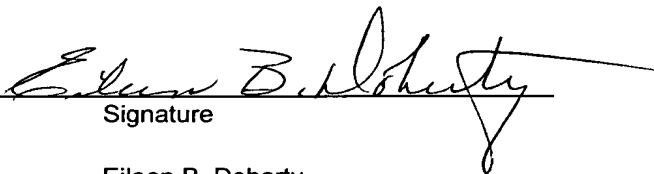


## Certificate of Mailing under 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

on January 21, 2004  
Date

  
Signature

Eileen B. Doherty

Typed or printed name of person signing Certificate

Note: Each paper must have its own certificate of mailing, or this certificate must identify each submitted paper.

10/644237

CH2894USNA

Claim and Submission of Certified Priority Document

Post Card Receipt

This collection of information is required by 37 CFR 1.8. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1.8 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月21日  
Date of Application:

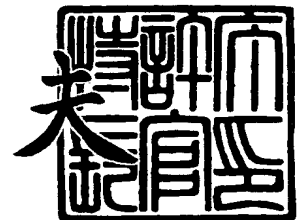
出願番号 特願2002-241122  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-241122]

出願人 デュポン株式会社  
Applicant(s): 東レ・デュポン株式会社

2003年 8月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3066730

【書類名】 特許願

【整理番号】 DT08J767

【提出日】 平成14年 8月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D06M 13/00  
D06M 10/08

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県宇都宮市清原工業団地 1 9 番地 2 デュポン株式会社  
先端技術研究所内

【氏名】 賀来 群雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都目黒区下目黒 1 丁目 8 番 1 号 デュポン株式会社  
内

【氏名】 岩戸 聡子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 1 丁目 5 番 6 号 東レ・デュポ  
ン株式会社内

【氏名】 中村 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 1 丁目 5 番 6 号 東レ・デュポ  
ン株式会社内

【氏名】 小菅 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 393025921

【氏名又は名称】 デュポン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000219266

【氏名又は名称】 東レ・デュポン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100077012

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩谷 龍

【電話番号】 06-4796-1300

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066372

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥水撥油防汚性に優れた高強力耐熱有機繊維と繊維製品及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フルオロカーボンシランを主成分とする薄膜で被覆されている高強力耐熱有機繊維。

【請求項 2】 フルオロカーボンシランを主成分とする薄膜がフルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物を含有する薄膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の高強力耐熱有機繊維。

【請求項 3】 薄膜が、厚さ 1000 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の繊維。

【請求項 4】 高強力耐熱有機繊維が、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維またはヘテロ環芳香族繊維からなる群から選ばれる 1 以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の繊維。

【請求項 5】 高強力耐熱有機繊維が、パラフェニレンテレフタルアミド繊維であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の繊維。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の繊維を構成要素として含んでいることを特徴とする繊維製品。

【請求項 7】 繊維製品が織物、編物または不織布であることを特徴とする請求項 6 記載の繊維製品。

【請求項 8】 繊維製品が、防護衣料用布帛であることを特徴とする請求項 6 記載の繊維製品。

【請求項 9】 繊維製品が、消防服であることを特徴とする請求項 6 に記載の繊維製品。

【請求項 10】 繊維製品が、手袋であることを特徴とする請求項 6 に記載の繊維製品。

【請求項 11】 高強力耐熱有機繊維またはその繊維製品を、  
(イ) フルオロカーボンシランの加水分解物、所望によりさらに、(ロ) 界面活性剤、(ハ) アルコキシシラン化合物及び(ニ) 酸又はアルカリ触媒

を含有してなる水性エマルジョンで、処理し、ついで加熱処理することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の繊維又は請求項6～10のいずれかに記載の繊維製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撥水性および撥油性を合わせ有する防汚性に優れた高強力耐熱有機繊維、該繊維を構成要素として含んでいる繊維製品および該繊維製品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

繊維製品は、親水性の汚れのみならず親油性の汚れをも防ぐのが好ましいとされている。親水性の汚れに対しては撥水性でもって、一方、親油性の汚れに対しては撥油性でもって、それぞれの汚れを防ぐことができる。そのため、撥水撥油性を繊維または繊維製品に付与する方法などが検討され、用途によってはすでに実用化されているものもある。このような撥水・撥油性に由来する防汚機能を繊維または繊維製品に付与する方法として、仕上げ剤やコーティング剤等を用いることができ、具体的には、シリコン系ポリマー、フルオロカーボン系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ビニル系ポリマーあるいはこれらの共重合系ポリマーのエマルジョンや溶液に繊維または繊維製品を浸漬させたり、または、これらポリマーなどの成分を含むスプレーを吹き付けたりした後に乾燥させて繊維表面に皮膜を形成させる方法、あるいは、これらのポリマーの前駆体となるモノマーやオリゴマーを繊維表面上で重合させて皮膜を形成する方法等が提案され用いられている。

【0003】

しかしながら、これらの方法で上記皮膜を繊維製品全面に被覆した場合、防汚性が繊維に付与されるものの、一方で、繊維の本来有している風合いが、その被覆によって大幅に損ねられてしまうなどの問題があった。特に、通気性・透湿性が要求される場合、その被覆のために、そのような要求に叶うものを得ることが

困難であった。また、製品を構成する繊維あるいは繊維束の一本一本を個々に被覆することも可能であるが、重合物のデイスパーションを用いる場合は、デイスパーションの粒子径より薄い皮膜の形成は不可能であり、多くの場合その厚みは数十 $\mu\text{m}$ レベル以上となり、かつ膜強度も十分なものではなかった。

#### 【0004】

したがって、これらのコーティング剤で個々の繊維を被覆した場合において、塗膜がある程度の厚みを持つため、繊維及び繊維製品の風合いを損ねてしまうことになる。また、薄膜を形成するために、溶液タイプのコーティング剤を用い、ポリマーの前駆体を繊維表面で重合固化させる方法もあるが、十分な耐久性を持つ薄膜を得ることは困難である。

#### 【0005】

さらに、このような被覆に用いられるポリマーは、高強力耐熱有機繊維の性能が期待される高温下では溶融したり、分解したりして、時には着火するなど、耐熱性または耐炎性のないものであり、防護衣料用途等の耐熱性または耐炎性を必要とする用途には不適當である。そのため、耐熱性および耐久性に優れ、風合いを損なわず、さらに、優れた防汚機能を持つ繊維またはその繊維製品が切実に求められてきた。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐熱性および耐久性に優れ、風合いを損なわず、優れた防汚機能を持つ高強力耐熱有機繊維及び繊維製品を提供することを課題とする。また、該繊維および該繊維製品の製造方法を提供することをも課題とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、フルオロカーボンシランを主成分とする薄膜で、好ましくはフルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物を含有する薄膜で、被覆されている高強力耐熱有機繊維が耐熱性および耐久性に優れ、風合いを損なわず、優れた防汚機能を持つことができることを見出した。上記薄膜が、厚さ1000nm以下であることが好ましく、上



記高強力耐熱性有機繊維が、強度 1 0 ~ 5 0 g / D であり、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維またはヘテロ環芳香族繊維からなる群から選ばれる 1 以上であることが好ましく、特に、パラフェニレンテレフタルアミド繊維であることがより好ましいことを知見した。

#### 【 0 0 0 8 】

また、本発明者らは、上記高強力耐熱有機繊維を構成要素として含んでいる繊維製品が耐熱性および耐久性に優れ、風合いを損なわず、優れた防汚機能を持つことができることを見出した。上記繊維製品が、織物、編物または不織布であることが好ましく、防護衣料用布帛、消防服または手袋であることも好ましいことを見出した。

#### 【 0 0 0 9 】

さらに、本発明者らは、上記高強力耐熱有機繊維またはその繊維製品を、（イ）フルオロカーボンシランの加水分解物、（ロ）界面活性剤、（ハ）アルコキシシラン化合物および（ニ）酸又はアルカリ触媒を含有してなる水性エマルジョンで、処理し、ついでこれを加熱処理することによって、上記繊維またはその繊維製品に、耐熱性および耐久性に優れ、風合いを損なわず、優れた防汚機能を付与することができることを知見した。

本発明者らは、かかる種々の新知見を得たのち、さらに検討を重ね、本発明を完成するに至った。

#### 【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、

（１） フルオロカーボンシランを主成分とする薄膜で被覆されている高強力耐熱有機繊維、

（２） フルオロカーボンシランを主成分とする薄膜がフルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物を含有する薄膜であることを特徴とする（１）に記載の高強力耐熱有機繊維、

（３） 薄膜が、厚さ 1 0 0 0 n m 以下であることを特徴とする（１）又は（２）に記載の繊維、

（４） 高強力耐熱有機繊維が、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエス

テル繊維またはヘテロ環芳香族繊維からなる群から選ばれる 1 以上であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の繊維、  
に関する。

【0011】

また、本発明は、

(5) 高強力耐熱有機繊維が、パラフェニレンテレフタルアミド繊維であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の繊維、

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載の繊維を構成要素として含んでいることを特徴とする繊維製品、

(7) 繊維製品が織物、編物または不織布であることを特徴とする (6) 記載の繊維製品、

(8) 繊維製品が、防護衣料用布帛であることを特徴とする (6) 記載の繊維製品、  
に関する。

【0012】

また、本発明は、

(9) 繊維製品が、消防服であることを特徴とする (6) に記載の繊維製品、

(10) 繊維製品が、手袋であることを特徴とする (6) に記載の繊維製品、

(11) 高強力耐熱有機繊維またはその繊維製品を、  
(イ) フルオロカーボンシランの加水分解物、所望によりさらに、(ロ) 界面活性剤、(ハ) アルコキシシラン化合物及び(ニ) 酸又はアルカリ触媒  
を含有してなる水性エマルジョンで、処理し、ついで加熱処理することを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の繊維又は (6) ~ (10) のいずれかに記載の繊維製品の製造方法、  
に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明はフルオロカーボンシランを主成分とする薄膜で被覆されている高強力耐熱有機繊維に関する。さらに好ましくはフルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物を含有する薄膜で被覆されている高強力耐熱有機繊維に関する。本発明における高強力耐熱有機繊維は、薄膜形成剤であるフルオロカーボンシランを主成分とする薄膜で、又は薄膜形成剤であるフルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物を含有する薄膜で被覆できる繊維であれば、特に限定されず、公知の繊維であってよい。本発明においては、強度10～50 g/D、熱分解温度300℃以上の繊維が特に好ましく、さらに、強度15 g/D以上50 g/D以下、熱分解温度350℃以上の繊維がより好ましい。このような好適な高強力耐熱有機繊維として、例えば全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維またはヘテロ環芳香族繊維等が挙げられ、また、本発明において、それら繊維を組み合わせた混合繊維等を用いることもできる。

#### 【0014】

上記全芳香族ポリアミド繊維は、公知のものであってよいし、特に限定されるものではない。また、全芳香族ポリアミド繊維は、別名アラミド繊維とも呼ばれており、パラ系アラミド繊維またはメタ系アラミド繊維に大別でき、どちらも本発明において好ましく用いられる。本発明においては、これらアラミド繊維を、公知の方法またはそれに準ずる方法で製造して用いてもよい。本発明において用いられるパラ系アラミド繊維は、公知のものであってよく、特に限定されるものではない。上記パラ系アラミド繊維として、例えば、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維（米国デュポン社、東レ・デュポン社製、商品名KEVLAR（デュポン社登録商標））またはパラフェニレンテレフタルアミド-パラフェニレン-3,4'-ジフェニレンエーテルテレフタルアミド共重合体繊維（帝人社製、商品名テクノーラ）等の市販品を用いることができる。また、本発明において用いられるメタ系アラミド繊維は、公知のものであってよく、特に限定されるものではない。上記メタ系アラミド繊維として、例えば、ポリメタフェニレンテレフタルアミド繊維（米国デュポン社製、商品名NOMEX（デュポン社登録商標））等の市販品を用いることができる。

#### 【0015】

本発明において用いられる全芳香族ポリエステル繊維は、公知のものであってよく、特に限定されるものではない。上記全芳香族ポリエステル繊維として、例えば、パラヒドロキシ安息香酸の自己縮合ポリマー、テレフタル酸とヒドロキノンからなるポリエステル、または、パラヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸からなるポリエステル繊維等を用いることができる。本発明において、このような全芳香族ポリエステル繊維を、公知の方法またはそれに準ずる方法で製造して用いることができる。また、本発明において、上記全芳香族ポリエステル繊維として、例えば商品名ベクトラン（クラレ社製）等の市販品を用いることもできる。

#### 【0016】

本発明において用いられるヘテロ環芳香族繊維は、公知のものであってよく、特に限定されるものではない。上記ヘテロ環芳香族繊維として、例えば、ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維（以下PBO繊維という）またはポリベンズイミダゾール繊維等を用いることができる。本発明においては、このようなヘテロ環芳香族繊維を、公知の方法またはそれに準ずる方法で製造してもよい。また、本発明において、上記ヘテロ環芳香族繊維として、例えば市販のPBO繊維（東洋紡績社製、商品名ザイロン）等を用いることができる。

#### 【0017】

また、上記高強力耐熱有機繊維は、最終製品の用途、要求性能、繊維の製造コストまたは製品の加工コスト等に応じて、適宜選択される。本発明においては、薄膜の剥離の起因となる高温での寸法変化に対する安定性に優れていて、融点や軟化点を持たず耐熱性に優れていて、かつ比較的安価で汎用性のある上記KEVLAR（デュポン社登録商標）あるいはTwaron（帝人・トワロン社製）の商品名で知られる、パラ系ホモポリマーからなるアラミド繊維を、高強力耐熱有機繊維として用いることが特に好ましい。

#### 【0018】

本発明における繊維製品は、フルオロカーボンシランを主成分とする薄膜で、好ましくはフルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物を含有する

薄膜で、被覆されている繊維を含んでいれば、特に限定されない。上記繊維製品として、例えば、繊維を1次加工した糸、綿、織物、編物、フェルトまたは紙等を含む広義の不織布、または、ロープまたはコード類等を挙げることができる。さらに、これら1次加工品を単独に、あるいは組み合わせて、さらには樹脂や金属など他の素材を含む組合せでもって加工される2次加工品からその最終製品を含んだもの等も上記繊維製品として用いることができる。本発明においては、繊維製品が織物、編物または不織布が好ましく、防護衣料用布帛、消防服または手袋であることが特に好ましい。

#### 【0019】

本発明において、上記高強力耐熱有機繊維または上記繊維製品を、(イ)フルオロカーボンシランの加水分解物、所望によりさらに(ロ)界面活性剤、(ハ)アルコキシシラン化合物及び(ニ)酸又はアルカリ触媒を含有してなる水性エマルジョンで、処理し、ついで加熱処理することで、フルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物を含有する薄膜で被覆されている(つまり表面に薄膜が形成されている)高強力耐熱有機繊維または繊維製品を製造することができる。

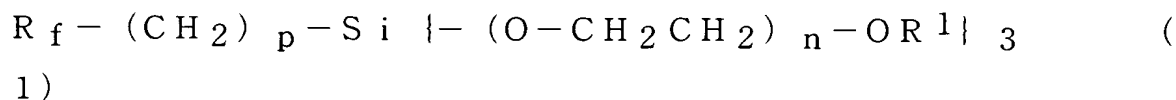
#### 【0020】

上記水性エマルジョンをフルオロカーボンシラン、所望によりさらに界面活性剤、触媒およびアルコキシシランを用いて調整することができる。本発明においては、フルオロカーボンシラン総重量に対し重量比0.1～1の界面活性剤と、フルオロカーボンシランとを、エマルジョンの総重量に対しフルオロカーボンシランの含有率が0.1～20重量%、より好適には1～10重量%となるように、水に分散させて、そのように製造された水分散液に酸またはアルカリ触媒を添加し、次いでフルオロカーボンシランに対して0.1～10モル分率、より好適には0.4～0.6モル分率のアルコキシシランを加えて緩やかに攪拌してエマルジョンを調製することが好ましい。この際、厚さ1000nm以下の均一で強固な薄膜を得るために、フルオロカーボンシランまたは／およびアルコキシシランの自己縮合反応を可及的に抑制するのが好ましい。そのために、混合物の攪拌が十分に行われるのが好ましく、フルオロカーボンシランおよびアルコキシシラ

ンの添加速度が速すぎるのを避けるのが好ましい。

### 【0021】

上記フルオロカーボンシランは、式

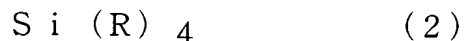


( $R_f$  は炭素原子が 3 ～ 18 個のパーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、複数の  $R^1$  は炭素原子が 1 ～ 3 個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、そして、 $p = 2 \sim 4$  および  $n = 2 \sim 10$  である。)

により表される少なくとも 1 種の加水分解性フルオロカーボンシランが好ましい。本発明において、より好ましくは、 $R_f$  が平均で 8 ～ 12 個の炭素原子を有する混合されたパーフルオロアルキル基であり、 $R^1$  がメチル基であり、そして  $p = 2$  および  $n = 2 \sim 4$  である。さらに好ましくは、 $n = 2 \sim 3$  である。より具体的には、 $n$  が 2 であるとき、パーフルオロアルキルエチルトリス (2- (2-メトキシエトキシ) エトキシ) シラン、または、 $n$  が 3 であるとき、(2- (2- (2-メトキシエトキシ) エトキシ) エトキシ) シランが本発明において特に好ましい。また、本発明において、このようなフルオロカーボンシランは公知の方法により製造することができる。さらに、本発明においては、2 種以上のフルオロカーボンシランを混合して使用することもできる。

### 【0022】

また、上記アルコキシシランとして、分子内に 2 個以上のアルコキシ基をもつ有機ケイ素化合物またはその部分縮合物等が用いられ、例えば、式



( $R$  は、 $OCH_3$ 、 $OCH_2CH_3$ 、および  $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$  ( $m = 1 \sim 10$ ) からなる群から選択される 1 または 2 以上の基である。) により表されるシリケート、式



( $R^2$  は炭素原子が 1 ～ 10 個のアルキル基であり、複数の  $R^3$  は炭素原子が 1 ～ 3 個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、そして、 $n = 1 \sim 3$  である) により表されるオルガノアルコキシシラン等が挙げられる。 $R^2$  で示されるアル

キル基は、適宜の置換基、例えば、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メタクリロキシ基、チオール基、ウレア基またはメルカプト基等で置換されていてもよい。より具体的に例えば、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランまたはこれらの混合物やその部分縮合物等が挙げられる。

#### 【0023】

上記触媒として、酸またはアルカリを適宜用いることができる。このような酸またはアルカリは、特に限定されず、公知のものであってよい。上記酸として、例えば、リン酸、ホウ酸、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸またはギ酸等を用いることができる。また、上記アルカリとして、例えば、アンモニア、ピリジン、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム等を用いることができる。本発明において、触媒として塩酸またはリン酸を用いることが特に好ましい。

#### 【0024】

上記界面活性剤として、前記エマルジョンを安定化するものであればよく、アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性型またはその他公知の界面活性剤を用いることができ、特に限定されるものではない。好適にはノニオン系のものが用いられ、例えば  $R_f'-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$  ( $R_f'$  は、3～18個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であるノニオン系界面活性剤である。)等が挙げられる。

#### 【0025】

本発明において、所望により種々の添加剤、例えば無機または有機フィラー、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等の他、滑剤、ワックス類、着色剤または結晶化促進剤等を単独で用いても、複数の組合せで用いてもかまわない。

#### 【0026】

調製した上記エマルジョンをそのまま、または、必要に応じて水で上記エマルジョンを希釈する等して所望の濃度にしたものを、本発明の繊維または繊維製品に、含浸、塗布またはスプレーなどそれぞれの加工プロセスに最適な手段で付着させ、好適には200℃～400℃、より好適には250℃以上の温度で焼成し

てフルオロカーボンシランの加水分解又はフルオロカーボンシランの加水分解とアルコキシシランの加水分解のみならず、加水分解物の共縮重合等を完結させることができる。この過程でもって、フルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物を含有する薄膜が形成され得る。焼成温度または焼成時間は、薄膜が完全に硬化できるように、対象とする繊維または繊維製品の耐熱性または加工の経済性等を勘案して、最適な条件でもって設定されることが好ましい。本発明において、好適な焼成温度または焼成時間は、繊維または繊維製品等によってそれぞれ変わってくるが、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維の場合、エマルジョン付着後、焼成温度約 250℃で焼成時間約 30 分に設定することが特に好ましい。高強力耐熱有機繊維重量に対する高強力繊維の表面を被覆している上記共縮重合物の重量割合は焼成後の乾燥状態で表わし、薄膜形成剤付与率と称され、通常は 0.1～10% 程度である。

#### 【0027】

上記薄膜の厚さは、繊維の断面が通常略真円であるから真円として、薄膜形成剤付与率から算出される計算値である。例えば、薄膜形成剤付与率（対繊維重量）が 2% で、ファブリック重量 16.7 g である場合、被覆層重量は  $16.7 \times 0.02 = 0.334$  g であり、本発明で使用する K E V L A R（デュポン社登録商標）糸の単糸繊維度が 1.67 d t x で K E V L A R（デュポン社登録商標）糸長が 100,000 m で、K E V L A R（デュポン社登録商標）糸の繊維断面が直径  $12 \mu\text{m}$  であるとき、前記繊維断面が真円であるとすれば、表面積は約  $3.7680 \text{ m}^2$  ( $37680 \text{ cm}^2$ ) となる。この表面部分に上記共縮重合物の乾燥時の比重約 2 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) の薄膜が均一に被覆しているとして、厚さは 44.3 nm となる。

#### 【0028】

本発明において、繊維または繊維製品に上記エマルジョン処理を施す前、必要に応じて精練や溶剤洗浄等によって繊維表面から油剤などを除去してもよい。また、薄膜の焼成完了後に、残存する触媒や界面活性剤を除去するための洗浄等を行ってもよいし、また、例えば上記した種々の添加剤等を適宜用いてもよい。

#### 【0029】



また、本発明において、あらかじめ高強力耐熱有機繊維にフルオロカーボンシランを主成分とする、好ましくはフルオロカーボンシランとアルコキシシランの共縮重合物からなる、好ましくは1000nm以下の薄膜を被覆したものをを用いるほかに、本発明は、上記高強力耐熱有機繊維による布帛を、あるいは該布帛からつくられた防護衣料や繊維から直接編製される防護手袋などの繊維製品を上記した共縮重合物で処理することにより、これらの繊維製品を構成する繊維表面に上記薄膜を形成させることができる。繊維表面又は繊維製品表面に上記薄膜が形成されていて、たとえ、その薄膜が繊維表面または繊維製品表面において部分的に形成されていても、本発明においては、当該薄膜で被覆されている繊維または繊維製品であることとする。

### 【0030】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

### 【0031】

フルオロカーボンシランとして、 $R_f - (CH_2)_2 - Si \{ - (O - CH_2CH_2)_2 - OCH_3 \}_3$ で表され、 $R_f$ は、 $F(CF_2)_k$  ( $k=6$ 、1~2重量%； $k=8$ 、62~64重量%； $k=10$ 、23~30重量%； $k=12$ ~18、2~6重量%)であるパーフルオロアルキルの混合物を用いた。

界面活性剤として、 $R_{f'} - CH_2CH_2 - O - (CH_2CH_2O)_{11} - H$ で表され、 $R_{f'}$ は、3~18個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であるノニオン系界面活性剤を用いた。

また、オルガノアルコキシシランとして、メチルトリメトキシシラン ( $CH_3)_3Si(OCH_3)_3$ を用いた。

### 【0032】

#### (実施例1)

(フルオロカーボンシラン／アルコキシシランエマルジョンの調製)

フルオロカーボンシラン100重量部に対して30重量部となる量の界面活性剤を水に溶解した。そして、このようにして得られた水性エマルジョンの総重量

に基づいて2.5重量%のフルオロカーボンシランを慣用の攪拌技術により攪拌しながらゆっくりと添加してフルオロカーボンシランの自己縮合を抑制し、フルオロカーボンシランが加水分解された状態を保った。ついで、pHメーターでエマルジョンのpHを測定しながら、リン酸を添加し、pH3になったところで添加を終了した。さらにフルオロカーボンシランに対するオルガノアルコキシシランのモル分率が0.45となるようにメチルトリメトキシシラン( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )を加え、4時間攪拌しフルオロカーボンシラン／アルコキシシランエマルジョンを調整した。

### 【0033】

(繊維製品の処理)

東レ・デュポン社製ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維(商品名KEVLAR(デュポン社登録商標))の短繊維スパン糸295dtex(単糸繊度1.67dtex)綿番手20s／双糸を3本引きそろえてSFG-10ゲージタイプの手袋編機(株式会社島精機製作所製)に供給し10ゲージの手袋を編みた。得られた手袋を市販の中性洗剤を用いて通常の洗濯をして乾燥した。次いで、この手袋を調製したフルオロカーボンシラン／アルコキシシランエマルジョンに浸漬し手で軽く絞り、エマルジョン液不揮発分の手袋に対する付与率が1%になるように調節した。膜厚を繊維の断面が真円であるとして、薄膜形成樹脂付与率から算出される計算値で求めたところ、膜厚22nmであった。この手袋を250℃オーブン中に30分放置してコート膜を焼成硬化させた。オーブンから取り出し室温まで冷却した後、ぬるま湯で洗浄して風乾した。処理された手袋は、処理前と較べて風合い、外観の変化は見られなかったが、処理後の手袋に水を散布すると水滴が飛散し、処理前の手袋に比較して撥水性に著しい差異が観察された。

### 【0034】

(実施例2)

(織布製品の処理)

単糸繊度1.67dtex、フィラメント数2000本からなる東レ・デュポン株式会社製KEVLAR29(デュポン社登録商標)繊維を用いて、織密度タ

テ 17.5 本/25 mm、ヨコ 16.8 本/25 mm、目付 444 g/m<sup>2</sup> の平織り織布を作製した。該織布 5 cm 角を実施例で調整したフルオロカーボンシラン/アルコキシシランエマルジョンに 5 分間浸漬し、引き上げた後、エマルジョン液不揮発分の手袋に対する付与率が 1% になるように調節した。この織布を 250℃ オープン中に 30 分放置してコート膜を焼成硬化させた。皮膜の厚みは実施例 1 と同じく約 22 nm であった。

### 【0035】

(試験例)

(1) 撥水・撥油性

実施例 2 で得られた硬化させた織布の表面に純水とヘキサデカンをそれぞれ 2  $\mu$  l 滴下し、接触角計 (協和界面科学株式会社製) により接触角を測定した。測定結果を下記表 1 に示す。

### 【0036】

なお、比較例として、実施例 2 に記載の方法で作製しているがフルオロカーボンシラン/アルコキシシランエマルジョンで処理していない織布の表面に純水とヘキサデカンをそれぞれ 2  $\mu$  l 滴下し、接触角を測定した。測定結果を表 1 に示す。

### 【0037】

【表 1】

撥水・撥油性

	実施例 2	比較例
水	124°	しみ込み、測定不能
ヘキサデカン	109°	しみ込み、測定不能

実施例 2 の織布と比較例の織布を比較すると、未処理の場合、水・ヘキサデカンがしみ込み、接触角の測定が不能であるのに対し、フルオロカーボンシラン/アルコキシシランエマルジョンで処理した実施例 2 では高い撥水撥油性を示した。

### 【0038】

## (2) 耐熱性

処理された織布を 25.0℃のオーブンに入れ、表 2 に示す時間経過後に、接触角を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【0039】

【表 2】

耐熱性

	実施例 2
初期の耐水接触角 (°)	124
25.0℃で3時間経過後の撥水角 (°)	127
25.0℃で24時間経過後の撥水角 (°)	128

実施例 2 では、25.0℃で24時間経過後も、高い撥水性を維持していることが分かる。

【0040】

## (3) 防汚性

処理された織布及び未処理の織布に自動車用エンジンオイル（実際に自動車にて約 1000 km 走行後のエンジンオイル）をスポイトで一滴ずつ 3 箇所滴下し、1 時間放置した。洗濯用洗剤（花王株式会社製、商品名アタック）を標準使用量である 0.083 wt % になるように水道水に溶解した。エンジンオイルを滴下した織布を合成洗剤水溶液中に入れ、5 分間攪拌した後、水道水で 1 分間流した。この際の外観の比較として、未処理品においてはしみ込んだオイルの汚れが洗濯後でも消えることがなかったのに対し、処理品では完全にオイルの汚れがなくなった。また洗濯後の生地においては、十分な撥水性を維持していた。

【0041】

## 【発明の効果】

本発明によって、耐熱性および耐久性に優れ、風合いを損なわず、優れた防汚機能を持つ高強力耐熱有機繊維を提供できる。そして、本発明にかかる繊維を用いれば、例えば、消防服や手袋などにおいて、耐切創性、防炎性、高温下での寸法安定性に優れ、また、繊維表面が撥水撥油性の薄膜で覆われているので、汚れ

に難くかつクリーニングが容易であり、さらに、薄膜の膜厚が極めて薄いために、繊維の本来持つ特性、例えば風合いなどを損なうことなく保たれている繊維製品を提供できる。また、本発明によって、高強力耐熱有機繊維の本来持つ特性、例えば風合いなどを損なうことなく、撥水撥油性に由来する高い防汚機能を容易に付与して、上記繊維および上記繊維製品を製造できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課 題】 本発明は、耐熱性および耐久性に優れ、風合いを損なわず、優れた防汚機能を持つ高強力耐熱有機繊維及び繊維製品の提供、さらに、該繊維および該繊維製品の製造方法の提供。

【解決手段】 フルオロカーボンシランを主成分とする薄膜で被覆されている高強力耐熱有機繊維ならびに該高強力耐熱有機繊維からなる繊維製品、さらに、高強力耐熱有機繊維またはその繊維製品を、

(イ) フルオロカーボンシランの加水分解物、所望によりさらに、(ロ) 界面活性剤、(ハ) アルコキシシラン化合物及び(ニ) 酸又はアルカリ触媒を含有してなる水性エマルジョンで、処理し、ついで加熱処理することを特徴とする上記繊維又は上記繊維製品の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 4 1 1 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 3 0 2 5 9 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区下目黒 1 丁目 8 番 1 号

氏 名

デュポン株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 4 1 1 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 9 2 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋本町 1 丁目 5 番 6 号

氏 名

東レ・デュポン株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 1 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋本町一丁目 1 番 1 号

氏 名

東レ・デュポン株式会社